

球形 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 制备及其可见光催化性能

高晓明* 代 源 张 裕 王子航 付 峰*

(延安大学化学与化工学院, 陕西省化学反应工程重点实验室, 延安 716000)

摘要: 采用水热法合成球形钛酸铋复合氧化物光催化剂, 利用 SEM、XRD 和 UV-Vis DRS 等表征手段对复合氧化物的晶体结构、微观形貌和光学性能进行了分析, 结果表明, 制备的钛酸铋复合氧化物为 10 nm 的球形颗粒, 具有良好的晶型结构, 禁带宽度为 2.7 nm, 有较好的可见光吸收能力。以亚甲基蓝、甲基橙及酸性品红为目标污染物, 研究了复合氧化物在可见光下的光催化降解有机污染物的性能, 并对光催化降解机理进行了探讨。结果表明, 在可见光照射下, 该复合氧化物对酸性品红降解效果明显优于亚甲基蓝和甲基橙, 光照 150 min 下, 降解率可达 91%。

关键词: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; 光催化; 可见光; 酸性品红

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)03-0455-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.046

Preparation and Photocatalytic Performance of Spherical-like $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Composite

GAO Xiao-Ming* DAI Yuan ZHANG Yu WANG Zi-Hang FU Feng*

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Key Laboratory of

Chemical Reaction Engineering, Yan'an University, Yan'an, Shaanxi 716000, China)

Abstract: Spherical-like $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ composite was synthesized by hydrothermal method. The crystal structure, morphology and absorptivity of visible light were characterized by SEM, XRD, and UV-Vis spectrophotometer. The characterization results demonstrate that the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ composite have good crystal form, structure and absorptivity of visible light. The photocatalytic activity of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ composite was investigated by degradation methyl orange, methylene blue, and acid fuchsin. The results show that $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ composite exhibited significantly photocatalytic activity under visible light irradiation towards degradation of Acid fuchsin, and the degradation rate of Acid fuchsin can reach 91% after lighting 150 min by visible light.

Keywords: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; photocatalytic; visible light; acid fuchsin

随着工业文明的飞速发展, 能源短缺、环境污染等问题愈发严峻。寻找充足的能源供应以及保证资源的高效循环利用成了今后发展必须解决的问题。近年来, 一些可再生能源, 如太阳能成为清洁能源中最有发展前景的一种, 而如何高效利用太阳能是当前的研究重点。日本科学家 Fujishima 和 Honda 于 1972 年提出了将光能转化为化学能的思路引发了探索太阳能高效利用的热潮^[1]。太阳能的高效利

用与转化的关键是研发一种具有高量子效率的光催化材料^[2-3]。以 TiO_2 为代表的“第一代光催化材料”因具有催化活性高、化学性质稳定且无毒等优点而引发了全世界范围的研究热潮^[4-7]。然而, Ti 基光催化材料对太阳光利用率较低, 且存在难以回收利用等问题, 限制了光催化技术的实际应用^[8-10]。尽管采用表面整合与衍生、金属离子掺杂、非金属元素掺杂, 半导体耦合和染料敏化等改性途径可有效提高

收稿日期: 2016-09-28。收修改稿日期: 2016-12-13。

国家自然科学基金(No.21406188), 陕西科技厅项目(No.2015KJXX-389)资助。

*通信联系人。E-mail: dawn1026@163.com, yadxfufeng@126.com

Ti 基光催化剂的可见光催化活性^[11-13],并催生了“第二代光催化材料”的研究热潮,但这些手段仍普遍存在工艺过程复杂或在应用方面存在很大的局限性,所以,具有可见光催化活性的三维结构的高效“第三代光催化材料”的制备成为光催化领域研究的核心课题^[14-16]。由于铋系光催化剂良好的可见光响应性能,使其得到人们的广泛关注和深入研究^[17-19],如 Bi_2WO_6 ^[20]、 BiVO_4 ^[21]、 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ^[22]、 BiOX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[23]、 BiS_2 ^[24]、 Bi_2O_3 ^[25]、 Bi-Ti-O ^[26]。其中铋系复合氧化物 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 是一种典型的层状 Aurivillius 结构,具有良好的可见光催化活性,也得到了人们的广泛关注^[27-28]。为了进一步提高 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的可见光催化活性,扩展其应用范围,本文采用水热法制备了光催化剂 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$,并对其物相、表面结构、光响应性进行了表征,制备的钛酸铋复合氧化物具有良好的晶型和可见光吸收能力;以酸性品红为降解对象,研究了 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的光催化性能,对降解工艺参数进行了讨论,探讨了光催化降解机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

称取一定量的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀盐酸中,待溶解完全后向溶液中逐滴加入稀氨水产生大量白色沉淀。待沉淀完全后,将白色沉淀离心清洗多次。量取一定量 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 溶解于少量乙醇,逐滴加入 5% 的稀氨水产生白色沉淀,待沉淀完全后,将白色沉淀离心清洗多次。将 2 种沉淀加入到 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中并搅拌 5 h,然后将悬浊液转移至带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,将反应釜在不同温度下保持一定的时间。到达反应时间后,取出反应釜待其自然冷却,将反应釜内的产物用蒸馏水和乙醇洗涤多次,离心分离,在 70°C 干燥后得样品催化剂。 BiVO_4 、 Bi_2WO_6 的合成参考文献^[29-30],合成温度 120°C ,合成时间 24 h。

1.2 催化剂的表征

催化剂的结构分析用日本 SHIMADZU 公司的 XRD-7000 型全自动 X 射线衍射仪测定, $\text{Cu K}\alpha$ 射线源 ($\lambda=0.154\ 178\ \text{nm}$),管压 40 kV,管流 100 mA,扫描范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$ 。催化剂的紫外-可见光漫反射吸收光谱用日本 SHIMADZU 公司的 UV-2550 型紫外-可见分光光度计测定, BaSO_4 为参考,测量范围为 $200\sim 800\ \text{nm}$ 。催化剂的表面形貌及微结构采用日本 HITACHI 公司的 TM3000 上测定。样品的元素分析采用德国 BRUKER 公司的 Quantax70 型能谱仪 (EDS) 测定。

1.3 光催化活性评价

光催化反应是在光化学反应仪中进行的。称取一定量的催化剂加入到 20 mL 浓度为 $10\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基橙(亚甲基蓝、酸性品红)溶液中并置于黑暗中旋转搅拌 30 min,达到吸附-脱附平衡后,在 400 W 金卤灯下进行光反应,光反应完成后将溶液离心分离取上清液待测。在日本 SHIMADZU 公司的 UV-2550 型紫外分光光度计上测定溶液的浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表面形貌分析(SEM)

催化剂的形状、颗粒尺寸大小和表面结构等都会对催化剂的活性与选择性产生影响。图 1 为水热反应 24 h、不同温度下制备的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品的 SEM 图。

对比图 1(a)、(b)、(c)可以看出,反应温度对样品 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的微观形貌和表面结构有较大影响。反应温度为 120°C 时得到的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品 (a) 团聚在一起, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 微晶未均匀分散,主要原因可能是反应温度过低, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 微晶未能完全生长;反应温度为 160°C 时得到的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品 (b) 相较于 (a) 样品结构较为疏松,样品已有清晰的形貌,微观外形为球状,此时 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 微晶较为成熟;反应温度为 200°C 时

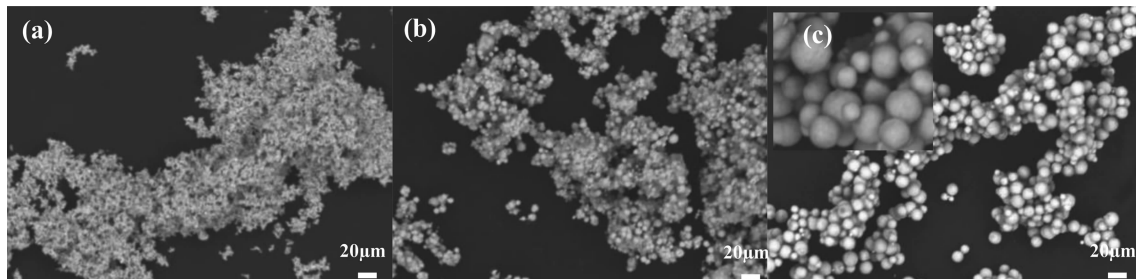
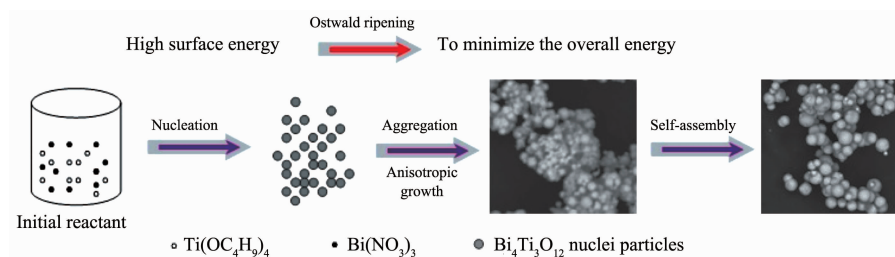


图 1 24 h 制备的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品的 SEM 图

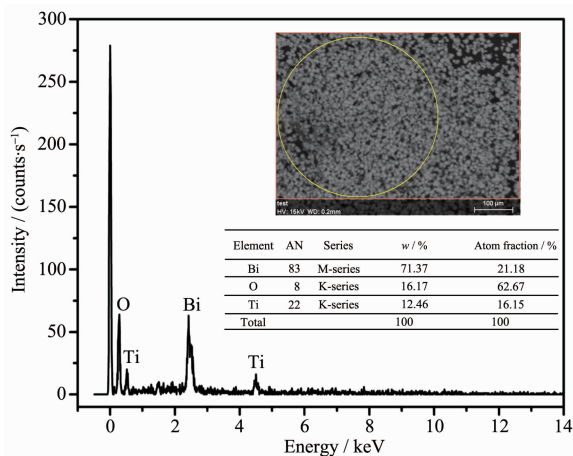
Fig.1 SEM of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ samples: (a) 120°C (b) 160°C (c) 200°C at 24 h

图2 球形 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的生长过程Fig.2 Schematic illustration of the formation mechanism of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanostructure

得到的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品(c)结构更为规整,球状的颗粒结构较为清晰,表面光滑且分布均匀,微观尺寸为 10 nm。

球形 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的形成是晶体成核过程与生长过程共同作用的结果,图2描述了球形 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的生长过程。在碱性条件下,由于动力学因素, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 反应生成大量的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 晶核。而 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 晶核具有较高的表面能量,为了降低其表面自由能,在各向异性作用下 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 晶核聚集在一起,生成疏松的聚集态 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 颗粒。随着温度的升高,这些聚集态 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 颗粒自组装成球形 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, 这个过程可以描述成 Ostwald-Ripening 过程。

图3为 Quantax70 型能谱仪上测定的 24 h、200 °C 制备的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品的 EDS 能谱图。从图2可以看出,样品中主要存在元素为 Ti、Bi 与 O,且原子比为 3:4:12 (Ti、Bi 与 O 元素的原子浓度分别为 16.15%、21.18%、62.67%)。

图3 24 h、200 °C 制备的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品的 EDS 能谱图Fig.3 EDS analysis: constitute of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ samples (24 h, 200 °C) by experimental analysis

2.2 催化剂的物相分析(XRD)

24 h、200 °C 制备的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品的 XRD 图如图4所示。由图4可见,样品属于斜方晶系钛矿

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 金属复合氧化物^[27-28], 晶格常数为 $a=0.544$ nm、 $b=3.281$ nm、 $c=0.541$ nm, 对应标准卡 JPCDS No.35-0795。主要特征衍射峰的位置为 $2\theta=20.7^\circ$ 、 23.8° 、 31.3° 、 33.1° 、 39.4° 、 42.1° 、 48.8° 、 52.4° 、 58.1° , 对应晶面(008)、(111)、(131)、(171)、(200)、(062)、(280)、(202)、(262)、(173), 峰形尖锐,可见,合成的样品具有良好的结晶度。

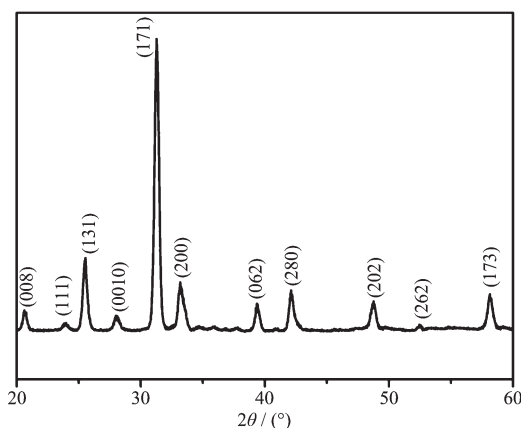
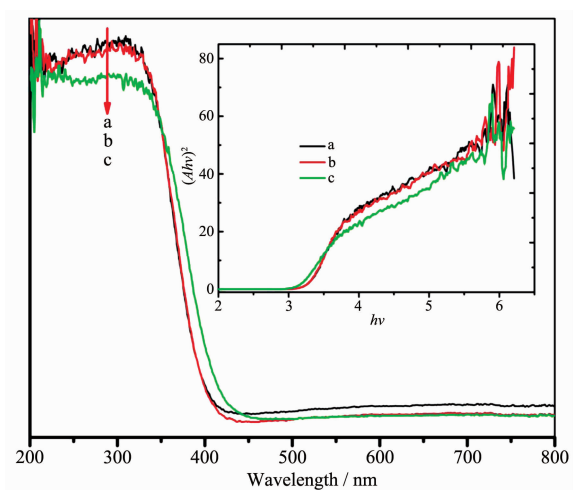


图4 24 h、200 °C 制备的样品的 XRD 图

Fig.4 XRD Patterns of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ samples at 24 h, 200 °C

2.3 催化剂的光吸收性能分析(UV-Vis)

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品的光吸收性能如图5所示。由图5可以看出,120 °C和160 °C制备的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品对紫外光到可见光都有不同程度的吸收。相对于120 °C、160 °C制备的样品,200 °C制备的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品对紫外光吸收有所减弱,而吸收边界稍微发生红移,这说明200 °C制备的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品对可见光的吸收有所增强,但增强程度不明显。图5内插图的线性关系是根据方程 $Ah\nu=c(h\nu-E_g)^n(n=2)$ 绘出的,从5可以看出,200 °C制备的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品的禁带宽度分别为 2.7 nm。 Bi_2O_3 多面体与 TiO_2 多面体沿 c 轴方向交替构成了 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的晶体结构, Bi^{3+} 的 $6s^2$ 轨道和 $\text{O}2p$ 轨道重叠,共同构成了低能价带,这样可以使价带的电负性更低一些,这样更容易吸收可见



(a) 24 h, 120 °C; (b) 24 h, 160 °C; (c) 24 h, 200 °C

图 4 24 h 制备的样品的 UV-Vis 吸收光谱图; 内插图为 $(A\hbar\nu)^2$ 与光子能量关系图

Fig.4 UV-Vis DRS and the relationship between $(A\hbar\nu)^2$ and photon energy (inset) of samples

光而被激发, 提高 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品的可见光光催化活性。

2.4 催化剂的光催化性能分析

2.4.1 不同催化剂的光催化降解效果

向酸性品红(AF)溶液中加入 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (120 °C, 24 h)、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (160 °C, 24 h)、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (200 °C, 24 h), 考察 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的制备温度对酸性品红的光催化降解性能, 结果如图 5 所示。

由图 5 可知, 当 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的合成温度为 120 °C 时, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 催化剂为无定形粉末, 微晶不成熟, 光催化活性较低, 因而在 180 min 时对酸性品红的光催化降解率为 72.5%; 当 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的合成温度为 160 °C 时, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 催化剂为无定形粉末与球形颗粒

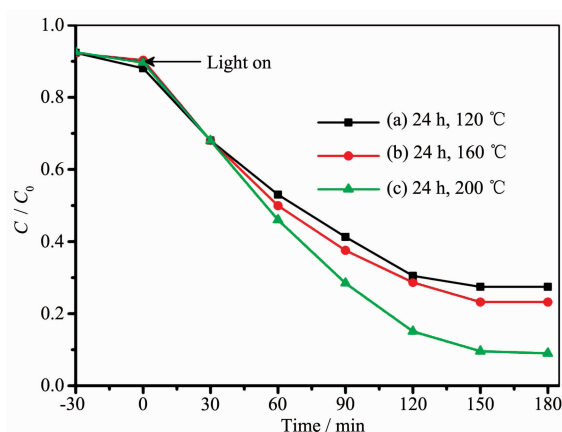


图 5 不同催化剂对酸性品红降解效果的影响

Fig.5 Effects of different photocatalyst to degradation rate of AF

分散存在的聚积物, 微晶基本成熟, 光催化活性略有提高, 因而在 180 min 时对酸性品红的光催化降解率为 76.8%; 当 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的合成温度为 200 °C 时, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 催化剂为无定形粉末, 球状颗粒, 而且结构分布均匀, 晶型成熟, 因此在 180 min 时对酸性品红的光催化降解率为 91%。Chen 等^[28]采用溶胶-凝胶水热法制备了纳米片 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 光催化剂, 在可见光照射 90 min, 该催化剂对 RB 的降解率为 79.2%; 林雪等^[30]采用一步水热法制备的不同形貌的钛酸铋光催化剂, 结果表明, 钛酸铋纳米带的催化效率最高, 经可见光照射 360 min, 甲基橙溶液的降解率为 95%。可见, 制备的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的可见光催化活性明显优于文献报道。有机污染物的光催化降解反应为多相表面反应过程, 它的动力学降解过程一般采用一级反应动力学方程 $\ln(C/C_0) = -kt$ 来描述。图 6 为 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (160 °C, 24 h)、 BiVO_4 、 Bi_2WO_6 光催化降解酸

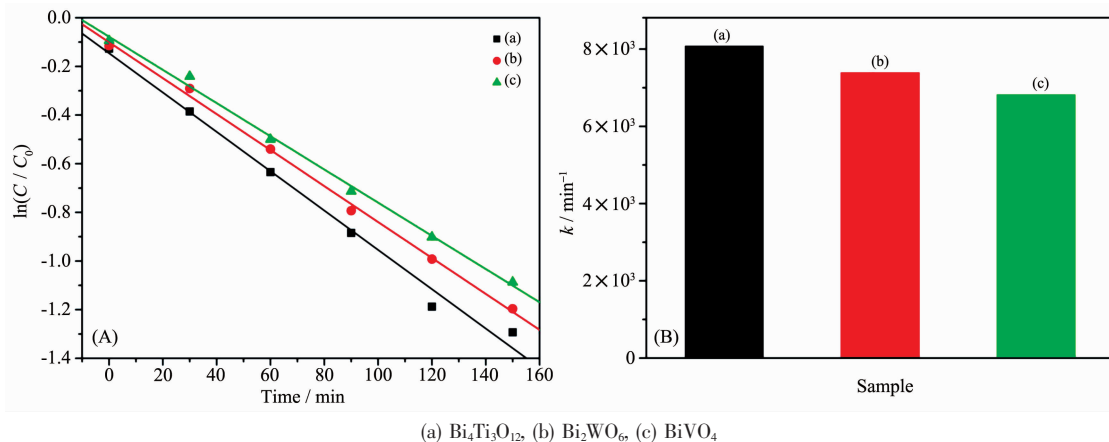


图 6 降解酸性品红的一级反应动力学 (A) 和表观速率常数 (B)

Fig.6 First-order kinetic fit for the degradation of AF (A) and the rate constants (B)

性品红的一级反应动力学图。由图6可以看出 t 对 $\ln(C/C_0)$ 的拟合曲线都近似为一条直线,回归系数均大于0.98,说明酸性品红的降解满足准一级动力学方程。从各样品的表观速率常数 k (图7)可以看出, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (160 °C, 24 h)对酸性品红的光催化降解的速率常数最高,分别为 Bi_2WO_6 和 BiVO_4 的1.09和1.18倍。

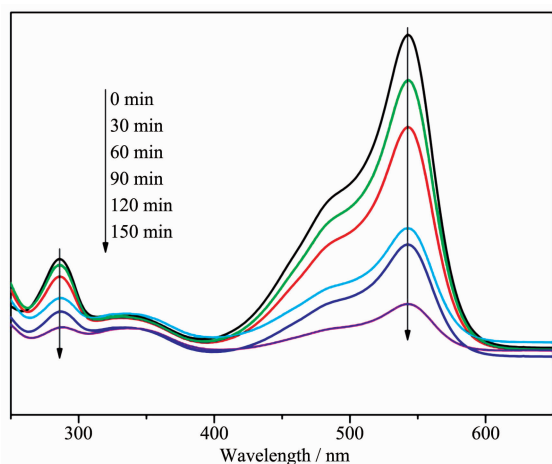


图7 酸性品红的 UV-Vis 吸收光谱随时间的变化

Fig.7 UV-Vis spectra of Acid fuchsin solution after different irradiation time

向酸性品红溶液中加入 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (160 °C, 24 h), 光照不同时间后的 UV-Vis 吸收光谱变化趋势如图7所示。酸性品红在 543、287 nm 存在最大吸收。从图7可以看出,随着光照时间的延长,溶液在 543、287 nm 下都出现了最大吸收峰,并且光照不同时间,溶液的最大吸收峰明显低于原溶液的。因此,可以认为随着光照时间的进行,溶液在 543、287 nm 吸光度的改变是光催化降解的结果。根据朗伯-比尔定律,当光照时间为 0 min 时,溶液在 543、287 nm 处的吸收强度最大,说明此时溶液中酸性品红的浓度最大,随着光照时间的延长,543、287 nm 处的吸收强度不断减弱,说明酸性品红的降解程度不断提高。从图6中还可以看出,从 0~60 min, 酸性品红降解率增加的速度比较快,而从 60~150 min, 酸性品红降解率增加的速度趋于平缓,基本在 150 min 完成降解。

2.4.2 催化剂对不同染料的光催化降解性能

分别向亚甲基蓝(MB)、甲基橙(MO)及酸性品红溶液中加入 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (200 °C, 24 h), 考察 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 对不同有机污染物的光催化降解性能,结果如图8所示。由图8可以看出,随着光催化降解

时间的延长, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品对亚甲基蓝、甲基橙及酸性品红的降解率逐渐升高,并且前 90 min 降解率增加的速度比较快,后 90 min 降解率增加的速度比较平缓,在 150 min 时降解过程基本完成。光催化反应 150 min 时, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 对亚甲基蓝、甲基橙的降解率分别为 37.1%和 26.4%,而对酸性品红降解率可达 91%。分析原因,认为可以从3个方面解释:首先,在前驱体制备过程中添加了稀氨水,使水热反应体系呈现出碱性,故而合成的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品带有碱性基团,而亚甲基蓝和甲基橙为碱性染料,这就不利于 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 活性位点对亚甲基蓝、甲基橙分子的捕获。酸性品红为酸性染料,使其较容易的吸附在呈现弱碱性的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 活性位点上;第二,根据甲基橙、亚甲基蓝、酸性品红的分子结构图(图9)可以看出,酸性品红的分子直径小于甲基橙和亚甲基蓝^[32],酸性品红更容易被 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 活性位点吸附。因此,2种作用都能增大光催化反应几率,使酸性品红的降解效果得到明显提高;第三,酸性品红在胺基的邻位有3个磺基基团,在光催化反应过程中,这3个磺基基团会影响酸性品红的苯环的共轭作用,使其更容易分解。

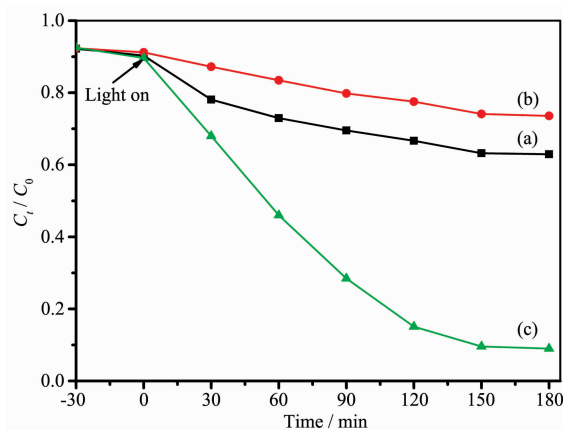


图8 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 对(a) 亚甲基蓝、(b) 甲基橙、(c) 酸性品红的光催化降解性能

Fig.8 Photocatalytic degradation performance of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ to methyl orange (a), methylene blue (b), and acid fuchsin (c)

2.4.3 催化剂的加入量对酸性品红降解效果的影响

向酸性品红溶液中加入 0.6、0.8、1.0、1.2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (200 °C, 24 h), 考察 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 加入量对有机污染物的光催化降解性能,结果如图10所示。图10表明,当催化剂 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的加入量从 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大到 $0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,酸性品红的光催化降解效果明

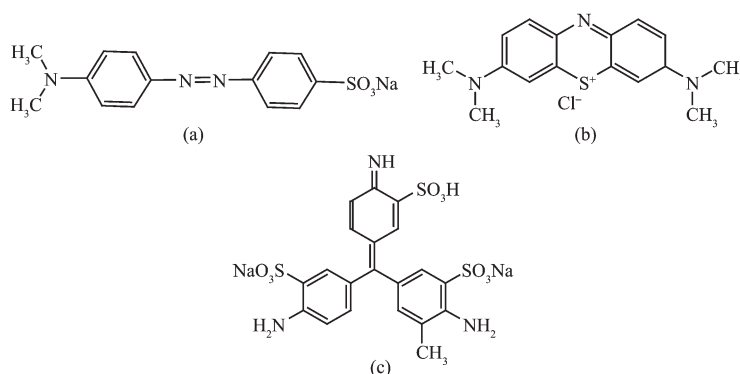


图 9 甲基橙 (a)、亚甲基蓝 (b)、酸性品红 (c) 的分子结构

Fig.9 Molecular structure of methyl orange (a), methylene blue (b), and acid fuchsin (c)

显增大。这是由于光催化反应的活性高低不仅与催化剂表面的光子数量有关,而且与催化剂表面对光降解对象的吸附效果有关,当催化剂 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的加入量增大时, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 提供的光量子数量增多,光催化反应所需的活性中心位也增多,对酸性品红的吸附效果增强,有利于酸性品红的光催化氧化降解;另一方面,当催化剂 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的加入量增大时,有利于光催化氧化反应体系的氧化剂羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 、超氧自由基 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成,较多的氧化剂会提高酸性品红的氧化速率,增大光催化降解效果。当催化剂 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的加入量大于 $0.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,酸性品红的光催化氧化降解效果下降,这可能是因为过量的催化剂遮挡了溶液的透光性,光的散射作用得到加强,不利反应体系对光的吸收,使光催化降解酸性品红的效率降低。

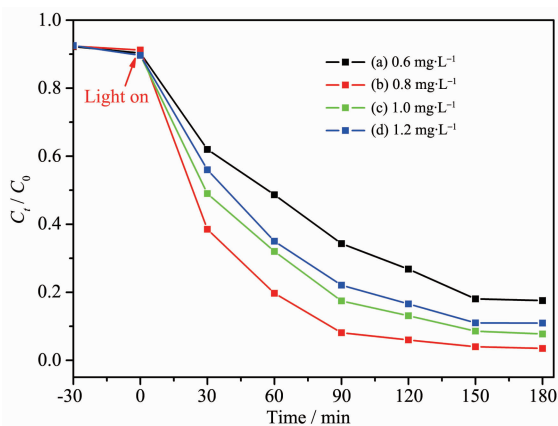


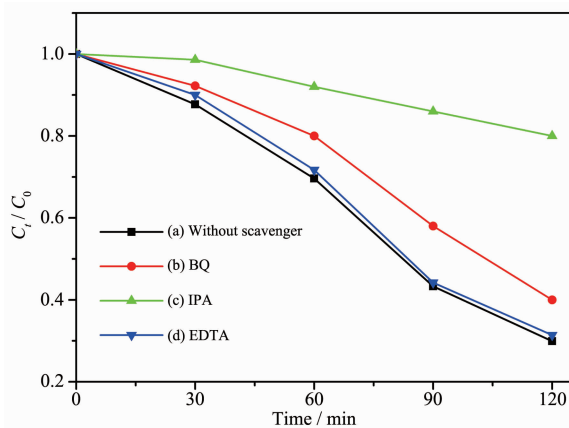
图 10 催化剂加入量对酸性品红降解效果的影响

Fig.10 Effects of photocatalyst dosage to degradation rate of AF

2.5 光催化反应机理分析

为了研究 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 复合氧化物在可见光下催化降解酸性品红的反应机理,利用异丙醇(IPA)、苯

醌(BQ)和乙二胺四乙酸二钠(EDTA)分别作为羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 、超氧自由基 $\cdot\text{O}_2^-$ 和光生空穴 h^+ 的捕获剂,讨论光催化反应过程中主要活性物种的作用机制,结果如图 11 所示。由图 11 可见,当加入 IPA 后, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 复合氧化物对酸性品红的降解效果明显降低,说明 $\cdot\text{OH}$ 是该反应体系主要的活性物种;加入 BQ 后,酸性品红的降解率出现小幅度下降,说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 也是该反应体系的活性物种之一;当加入 EDTA 时 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 复合氧化物对酸性品红的降解效果基本不变化,说明 h^+ 不是该反应体系的活性物种。

图 11 不同捕获剂对 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 复合氧化物降解活性的影响Fig.11 Effects of different scavengers on the degradation of Acid fuchsin by $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ composite

因此,可推测 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 复合氧化物对酸性品红的光催化机理可以描述为图 12 及方程(1~5)^[33-34]。在可见光照射下, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 复合氧化物的价带和导带上生成分别光生空穴(h^+)、光生电子(e^-)(Eq.1)。 h^+ 和溶液中水分子反应生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)(Eq.2),而生成的 $\cdot\text{OH}$ 按照 Eq.3 方式氧化酸性品红。 e^- 和

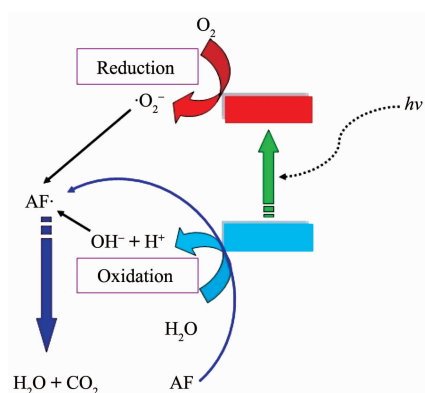
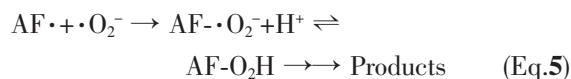
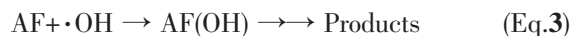
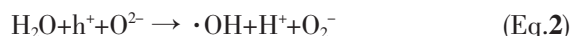
图 12 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 对酸性品红的光催化机理

Fig.12 Photocatalysis degradation process

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 复合氧化物表面吸附的氧结合生成超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)(Eq.4),而生成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 按照 Eq.5 方式氧化酸性品红。



3 结 论

利用一步水热法制备了具有可见光催化活性的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 复合氧化物,水热温度对复合氧化物的形貌具有显著影响,水热温度 200 °C 及反应时间 24 h 可以制备出球形 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 。以亚甲基蓝、甲基橙及酸性品红为目标污染物,研究了复合氧化物在可见光下的光催化降解有机污染物的性能。结果表明,在可见光照射下,该复合氧化物对酸性品红降解效果明显优于亚甲基蓝和甲基橙,在初始浓度为 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 20 mL 酸性品红中,催化剂用量为 0.8 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,400 W 金卤灯光照 150 min 时,酸性品红的降解率可达 91%。

参考文献:

- [1] Akira F, Kenichi H. *Nature*, **1972**,**238**(5358):37-40
- [2] Chen X B, Shen S H, Guo L J, et al. *Chem. Rev.*, **2010**,**110**(11):6503-6570
- [3] Zou Z G, Ye J H, Sayama K, et al. *Nature*, **2001**,**414**(6864):625-627
- [4] Ren L, Li Y Z, Hou J T, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**(3):1608-1615

- [5] Cho I S, Chen Z B, Forman A J, et al. *Nano Lett.*, **2011**,**11**(11):4978-4984
- [6] Ge M Z, Cao C Y, Huang J Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**,**4**(18):6772-6801
- [7] Jing L Q, Zhou W, Tian G H, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**,**42**(24):9509-9549
- [8] Wang M Y, Iocozia J, Sun L, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2014**,**7**(7):2182-2202
- [9] Su R, Tiruvalam R, He Q, et al. *ACS Nano*, **2012**,**6**(7):6284-6292
- [10] Devi L G, Kavitha R. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(54):28265-28299
- [11] Tada H, Kiyonag T, Naya S. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**(7):1849-1858s
- [12] Cai Y Y, Ye Y X, Tian Z F, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**,**15**(46):20203-20209
- [13] Wang H L, Zhang L S, Chen Z G, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**(15):5234-5244
- [14] Park H S, Lee C Y, Reisner E. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**,**16**(41):22462-22465
- [15] Rawal S B, Chakraborty A K, Kim Y J, et al. *RSC Adv.*, **2012**,**2**(2):622-630
- [16] Kayaci F, Vempati S, Akgun C O, et al. *Nanoscale*, **2014**,**6**(11):5735-5745
- [17] HE Rong-An (赫荣安), CAO Shao-Wen (曹少文), ZHOU Peng (周鹏), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报), **2014**,**35**(7):989-1007
- [18] DUAN Fang (段芳), ZHANG Qin (张琴), WEI Qu-Fu (魏取福), et al. *Prog. Chem.* (化学进展), **2014**,**26**(1):30-40
- [19] LI Na (李娜), WANG Ming (王茗), ZHAO Bei-Ping (赵北平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2016**,**32**(6):1033-1040
- [20] Huang Y K, Kang S F, Yang Y, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2016**,**196**:89-99
- [21] Li J H, Meng L J, Wang F, et al. *Catal. Commun.*, **2016**,**86**:51-54
- [22] Cao S Y, Chen C S, Liu T G, et al. *Chem. Eng. J.*, **2014**,**257**:309-316
- [23] Choi Y I, Jeon K H, Kim H S, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2016**,**160**:28-42
- [24] Patil S A, Hwang Y T, Jadhav V V, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2017**,**332**:174-181
- [25] Liang Z T, Cao Y L, Li Y Z, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**,**390**:78-85
- [26] Nogueira A E, Longo E, Leite E R, et al. *J. Colloid Interfaces Sci.*, **2014**,**415**:89-94
- [27] Hou D F, Hu X L, Hu P, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**(20):9764-9772

- [28]Chen Z W, Jiang H, Jin W L, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2016**,**180**:698-706
- [29]Gao X M, Wang Z H, Fu F, et al. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2015**,**35**:197-206
- [30]Gao X M, Fu F, Li W H. *J. Mater. Eng. Perform.*, **2014**,**23**(12):4342-4349
- [31]LIN Xue(林雪), GUAN Qing-Feng(关庆丰), LIU Ting-Ting(刘婷婷), et al. *Acta Phys-Chim. Sin.* (物理化学学报), **2013**,**29**(2):411-417
- [32]ZHANG Meng (张猛). *Thesis for the Master of Nanjing University of Science & Technology*(南京理工大学硕士论文), **2009**.
- [33]Schwitzgebel J, Ekerdt J G, Gerisher H, et al. *J. Phys. Chem.*, **1995**,**99**(15):5633-5638
- [34]Hashimoto K, Kawai T, Sakata T. *J. Phys. Chem.*, **1984**,**88**(18):4083-4088